

特開平4-337344

(43)公開日 平成4年(1992)11月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/04	L E E	9166-4 J		
C 0 8 K 3/24	K F V	7167-4 J		
	K K R	7167-4 J		
C 0 8 L 25/04	L D Z	9166-4 J		
57/06	L M H	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-109081

(22)出願日 平成3年(1991)5月14日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 福本 忠男

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 千葉 一正

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミド、(B) スチレン系熱可塑性樹脂、及び (C) カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基等の官能基を含有する変性ビニル系重合体からなる樹脂組成物にケイ酸、チタン酸、シアン酸、酢酸、ホウ酸、炭酸、リン酸から選ばれた酸のアルカリ金属塩を配合してなる金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は永久帯電防止性、機械的特性、金属の耐蝕性にすぐれ、OA機器、家電機器などのハウジングや部品に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミド1～40重量部、(B) スチレン系熱可塑性樹脂99～5重量部および(C) カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基またはそれらの誘導体から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する変性ビニル系重合体0～50重量部の合計量 $(A) + (B) + (C) = 100$ 重量部) に対し、(D) ケイ酸、チタン酸、シアン酸、酢酸、ホウ酸、炭酸、リン酸から選ばれた酸のアルカリ金属塩0.01～10重量部を配合してなる金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 アルカリ金属塩がケイ酸、チタン酸、酢酸のアルカリ金属塩である請求項1記載の金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は腐蝕性ガスによる金属の耐蝕性にすぐれ、帯電防止性を有し、かつ耐衝撃性に代表される機械的特性がすぐれた金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 合成高分子材料はすぐれた機械的特性、加工性によって広範な分野で使用されているが、電気絶縁体である。これらの材料は、材料の持つ機械的強度に加え、帯電防止性を付与されれば、さらにその用途を拡大することができる。すなわち、静電気による障害を防止したい複写機、ファクシミリ、テレビ、ビデオテープなどの電子・電気機械のハウジング及びそれらの部品、各種防塵部品などへの用途展開が可能となる。

【0003】 合成高分子材料の制電性を向上させる方法としては、共役ジエンまたはノおよびアクリル酸エステルとアルキレンオキシド基を有するビニル系単量体を、共重合して得られる親水性ゴム状重合体にビニル系単量体又はビニリデン単量体をグラフト重合して得る方法(特開昭55-36237号公報)やポリエーテルエステルアミドとゴム強化スチレン系樹脂及びカルボキシル基を含有する変性ビニル系重合体を配合してなる組成物(特開昭62-241945号公報)などが有り、実用制電性を達成している。

【0004】 また、特開昭64-62343号公報には、スチレン系樹脂、ポリアミドエラストマ、帯電防止剤およびチオシアン酸カリウムなどのアルカリ金属塩を配合した帯電防止性の組成物が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記の特開昭55-36237号公報記載の親水性ゴム状重合体をグラフト重合して得られた制電性樹脂は特殊な親水性ゴム状重合体を使用しているため、その製造方法が煩雑なこと、および得られる樹脂の機械的特性が劣る欠点がある。

あり、また、金属の腐蝕防止性が十分満足できるものではない。また、特開昭62-241945号公報記載の組成物は耐衝撃性等の機械的特性がすぐれるものの、金属の腐蝕防止性が満足できるものではない。

【0006】 また、特開昭64-62343号公報記載の組成物も金属の腐蝕防止性が不十分であった。

【0007】 本発明は金属の腐蝕防止性にすぐれ、永久帯電防止性を有し、かつ耐衝撃性に代表される機械的特性にすぐれた金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアミドエラストマとスチレン系熱可塑性樹脂に特定のアルカリ金属塩を配合することにより、上記目的が効率的に達成されることを見出し本発明に到達した。

【0009】 すなわち本発明は、(A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミド1～40重量部、(B) スチレン系熱可塑性樹脂99～5重量部および(C) カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基またはそれらの誘導体から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する変性ビニル系重合体0～50重量部の合計量 $(A) + (B) + (C) = 100$ 重量部) に対し、(D) ケイ酸、チタン酸、シアン酸、酢酸、ホウ酸、炭酸、リン酸から選ばれた酸のアルカリ金属塩0.01～10重量部を配合してなる金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物である。

【0010】 以下、本発明を具体的に説明する。

【0011】 本発明における(A) ポリエーテルエステルアミドは、(a) ポリアミド形成性成分と(b) ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとジカルボン酸からなるポリエーテルエステル形成性成分との反応によって得られ、ポリエーテルアミドは(a) ポリアミド形成性成分と(b) ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの両末端をアミノ化またはカルボキシル化したものとジカルボン酸またはジアミンからなるポリエーテル形成性成分との反応によって得られるブロックまたはグラフト共重合体である。

【0012】 (a) ポリアミド形成性成分としては具体的には、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノベルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸および11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタムおよびラウロラクタムなどのラクタムおよびヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩およびヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などのジアミン-ジカルボン酸の塩が挙げられ、特にカプロラクタム、12-アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩が好ましく用いられ、

れる。

【0013】本発明で好ましく用いられる (b) ポリ (アルキレンオキシド) グリコールの例としては、ポリ (エチレンオキシド) グリコール、ポリ (1, 2-プロピレンオキシド) グリコール、ポリ (1, 3-プロピレンオキシド) グリコール、ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール、ポリ (ヘキサメチレンオキシド) グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体、およびこれらの両末端がアミノ化又はカルボキシル化したものなどが用いられる。これらの中でも、帯電防止性がすぐれる点で、特にポリ (エチレンオキシド) グリコール、およびこれの両末端をアミノ化又はカルボキシル化したものが好ましく用いられる。この場合ポリ (アルキレンオキシド) グリコールの数平均分子量は200~10,000、特に400~6,000の範囲が重合性にすぐれる点で好ましい。

【0014】本発明で用いられるジカルボン酸成分としては、炭素原子数4~20のものが好ましい。具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸およびジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸 (ドカンジカルボン酸) のごとき脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸およびドデカンジ酸が重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

【0015】ジアミン成分としては例えば芳香族、脂環族、脂肪族ジアミンが挙げられる。その中で脂肪族ジアミンのヘキサメチレンジアミンが経済的な理由から好ましく用いられる。

【0016】本発明で用いる (A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミドの (a) ポリアミド形成性成分 / (b) ポリエーテルエステル形成性成分又はポリエーテル形成性成分の割合は10/90~90/10重量%、特に20/80~70/30重量%の範囲が樹脂組成物の耐衝撃性、帯電防止性にすぐれる点から好ましい。

【0017】(A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミドの製法に関しては特に限定されず、例えば特開昭56-65026号公報、特開昭55-133424号公報などに開示されている方法を利用することができる。

【0018】本発明における (B) スチレン系熱可塑性樹脂とはスチレン単位を20重量%以上含む (共) 重合体、ゴム質重合体1~80重量部にスチレン20重量%以上含む単量体または単量体混合物99~20重量部をグラフト重合してなるグラフト (共) 重合体およびそれらの混合物である。

【0019】ここで、ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、およびそれらの水素添加物等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、エチレン-プロピレン-ジエン系モノマ三元共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。

【0020】(B) スチレン系熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体 (ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂) などが挙げられる。これらは2種以上用いることもできる。さらにこれらのスチレンの一部および/又はアクリロニトリルの一部又は全部を α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、(メタ) アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチルなどのエステル化合物、マレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミド、 N -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体等のスチレンと共重合可能なビニル系単量体に置換されているものも含まれる。

【0021】ここで、スチレン系熱可塑性樹脂としては特にゴム変性ポリスチレン、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂などが好ましく用いられる。その場合、ゴム質重合体は樹脂組成物中に通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。40重量%を越える場合は樹脂組成物が柔軟になり好ましくない。

【0022】(B) スチレン系熱可塑性樹脂の製造法にも制限はなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などの通常の方法を用いることができる。本発明において用いる (C) カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基またはそれらの誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する変性ビニル系重合体 (以下、変性ビニル系重合体と略称する) としては、一種または二種以上のビニル系単量体を重合または共重合して得られる構造を有し、かつ分子中にカルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基またはそれらの誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を有する重合体であ

る。これらの官能基を含む化合物の含有量に関しては、限定されないが、特に変性ビニル系重合体100重量部当り0.1~20重量%、特に0.1~10重量%が好ましい。通常は、変性ビニル系重合体の1分子中に実質的に平均一種以上の上記官能基を含有すれば、本発明の効果が効果的に発揮される。

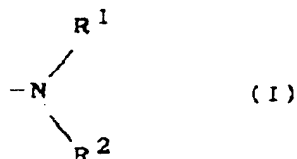
【0023】(C) 変性ビニル系重合体中にカルボキシル基を導入する方法は特に制限はないが、①アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸などのカルボキシル基または無水カルボキシル基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法、② γ 、 γ' -アソビス(γ -シアノバレイン酸)、 α 、 α' -アソビス(α -シアノエチル)-p-安息香酸および過酸化サクシン酸などのカルボキシル基を有する重合開始剤および/またはチオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプトイソ酪酸および2,3または4-メルカプト安息香酸などのカルボキシル基を有する重合度調節剤を用いて、所定のビニル系重合体を(共)重合する方法および③メタクリル酸メチルやアクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体と芳香族ビニル系単量体、必要に応じてシアン化ビニル系単量体との共重合体をアルカリによってケン化する方法などを用いることができる。

【0024】エポキシ基を導入する方法においても特に制限はないが、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、p-グリシジルスチレンなどを所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0025】また、アミノ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えば次式(I)

【0026】

【化1】



【0027】(ただし、式中 R^1 は水素、メチル基、エチル基を表わし、 R^2 は水素、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数2~12のアルカノイル基、炭素原子数6~12のフェニル基またはシクロアルキル基あるいはそれらの誘導体類を示す。)で表わされるアミノ基または置換アミノ基の少なくとも一種の官能基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0028】ここでアミノ基または置換アミノ基の少な

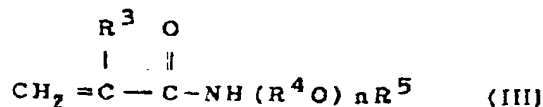
くとも一種の官能基を有するビニル系単量体の具体例としてはアクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタアリルアミンおよびN-メチルアリルアミンなどのアリルアミン系誘導体類、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミド、プトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系誘導体およびp-アミノスチレンなどのアミノスチレン類などが挙げられる。

【0029】ヒドロキシル基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどを所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

【0030】また、ポリアルキレンオキシド基を導入する方法についても特に制限はないが、例えば、(1)次式(II)、(III)

【0031】

【化2】



【0032】(ただし、式中、 R^3 は水素または炭素原子数1~4のアルキル基、 R^4 は炭素原子数2~6のアルキル基、 R^5 は水素または炭素原子数1~6のアルキル基を示し、nは2~500を示す。)で表わされるポリアルキレンオキシド基を含有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法を用いることができる。

【0033】具体的な例としては、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールアクリレート、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールメタクリレート、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールアクリレート、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールメタクリレート、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリ（プロピレンオキシド）グリコールアクリレート、メトキシポリ（プロピレンオキシド）グリコールメタクリレート、メトキシポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリ（プロピレンオキシド）グリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリルアミド、ポリエチレングリコールメタクリルアミド、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールアクリルアミド、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールメタクリルアミド、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールアクリルアミド、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールメタクリルアミド、メトキシポリエチレングリコールアクリルアミド、メトキシポリエチレングリコールメタクリルアミド、メトキシポリ（プロピレンオキシド）グリコールアクリルアミド、メトキシポリ（プロピレンオキシド）グリコールメタクリルアミド、メトキシポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0034】また、(2) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸などを所望のビニル系単量体と共重合する方法などによって得られるカルボキシル基を含有するビニル系重合体と片末端がアルキルエーテルのポリアルキレンオキシドグリコールとのエステル反応を高温で常圧または減圧下で行う方法も用いることができる。

【0035】ここで用いる片末端がアルキルエーテルのポリ（アルキレンオキシド）グリコールとは、例えばメトキシポリエチレングリコール、メトキシポリ（1, 2-プロピレンオキシド）グリコール、メトキシポリ（1, 3-プロピレンオキシド）グリコール、メトキシポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、メトキシポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、メトキシポリ（エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体）およびメトキシ（エチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体）などが挙げられる。片末端がアルキルエーテルのポリ（アルキレンオキシド）グリコールの数平均分子量は75~20,000の範囲で用いられる。

【0036】(C) 変性ビニル系重合体の重合に用いられるビニル系単量体については特に制限はなく、例え

ば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体および塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエンなどのビニル系単量体から一種または二種以上を目的に合わせて選んで用いることができる。特に、スチレン等の芳香族ビニル系単量体、メタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体の使用が得られる樹脂組成物の機械的性質が優れる点で好ましく用いられる。

【0037】なお、必要によってはポリブタジエン、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体（NBR）、スチレン/ブタジエン共重合体（SBR）、ポリアクリル酸ブチルおよびエチレン/プロピレン/ジエン系ゴム（EPDM）などのゴム質重合体を上記のビニル系単量体と併せて用いることもできる。

【0038】また、官能基の導入方法は上記の種々の方法を任意に合わせて用いることもできる。

【0039】(C) 変性ビニル系重合体の製造法にも特に制限はなく、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などの通常の方法を用いることができる。

【0040】本発明における(A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミド、(B) スチレン系熱可塑性樹脂および(C) 変性ビニル系重合体の割合は(A) 成分と(B) 成分および(C) 成分の合計量100重量部に対し、(A) 成分が1~40重量部、好ましくは4~30重量部、(B) 成分が99~20重量部、好ましくは95~45重量部および(C) 成分が0~50重量部、好ましくは0.1~30重量部である。

【0041】(A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミドが1重量部未満では樹脂組成物の帯電防止性が不足し、40重量部を越える場合は樹脂組成物が柔軟になり、機械的特性が劣るため好ましくない。また、(C) 変性ビニル系重合体が50重量部を越えると成形加工性が悪くなり、成形品の外観が損なわれるため使用できない。

【0042】本発明における(D) アルカリ金属塩は、ケイ酸、チタン酸、シアン酸、酢酸、ホウ酸、炭酸、リン酸から選ばれた酸のアルカリ金属塩である。なかでもケイ酸、チタン酸、酢酸、シアン酸のアルカリ金属塩が好ましく、特にケイ酸、チタン酸、酢酸のアルカリ金属塩が好ましい。

【0043】アルカリ金属塩としては、リチウム、ナト

リウム、カリウムなどが挙げられる。具体例としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸カリウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウムなどが挙げられる。なかでもケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウムがハンドリング性、金属の耐蝕性にすぐれ、好ましく用いられる。

【0044】本発明においては上記した特定のアルカリ金属塩を用いることが重要であり、本発明で用いる酸以外の酸を用いた場合、金属の耐蝕性にすぐれたものを得ることは困難である。

【0045】(D) アルカリ金属塩の粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。炭酸塩を用いる場合には、 $2.0\mu\text{m}$ 以下、特に $1.0\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。

【0046】本発明における(D) アルカリ金属塩の添加量は(A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミドと(B) スチレン系熱可塑性樹脂および(C) 変性ビニル系重合体の合計量100重量部に対し、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の範囲である。

【0047】添加量が0.01重量部未満では金属の腐蝕防止性が悪く、10重量部を越えると組成物の耐衝撃性が著しく低下するので好ましくない。

【0048】本発明の樹脂組成物の製造方法に関しては特に制限はなく、例えば(A) ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミド、(B) スチレン系熱可塑性樹脂、(C) 変性ビニル系重合体および(D) アルカリ金属塩の混合物をバンバリーミキサー、ロール、エクストルーダーなどで熔融混練することによって製品化される。

【0049】本発明の樹脂組成物は本発明の樹脂組成物と相溶性のある他の熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリグルタリミド、ポリシクロヘキシリジメチレンテレフタレートなどを混合して耐衝撃性、耐熱性の改良を、ポリオレフィン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどを混合して耐薬品性の改良を、ポリアミドなどを混合して耐薬品性、金属の耐蝕性の改良を、塩化ビニル樹脂などを混合して難燃性の改良をすることができる。また、スルホン酸の金属塩やアニオン系、カチオン系及び非イオン系の界面活性剤などの帯電防止剤を添加して帯電防止性を一層向上させることも可能であり、さらに必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種安定剤、顔料、染料、滑剤及び可塑剤、難燃剤などを添加す

ることもできる。

【0050】本発明の金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物は、永久帯電防止性、機械的特性、金属の耐蝕性にすぐれ、OA機器、家電機器などのハウジングや部品などに有用である。

【0051】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例及び比較例を挙げて説明する。なお、最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形されたのち、下記の試験法により諸物性を測定した。

【0052】

アイゾット衝撃試験：ASTM D256-56A

曲げ弾性率：ASTM D790

表面固有抵抗値： $2\text{mm}^2 \times 40\text{mm}^2$ 円板を用い、室温23℃、湿度50%RH雰囲気下で測定した。測定には東亜電波工業(株)製の超絶縁抵抗計SM-10型を用いた。

【0053】金属の耐蝕性： $8\text{mm} \times 18\text{mm}$ のニッケル箔を $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 15\text{mm}$ の蓋付で、かつ、側面及び蓋に6mmφの穴の開いた金属の耐蝕性を判定する組成物を成形してなる容器に入れ、これを約3ppmの塩化水素を含むデシケーター中に23℃、8時間放置した後、ニッケル箔の表面を光学顕微鏡で観察した。ニッケル箔の表面が◎：極めて良好、○：良好、△：腐蝕、×：著しく腐蝕を判定基準とした。また、実施例中の部数及び%は、それぞれ重量部及び重量%を示す。

【0054】参考例

(1) (A) ポリアミドエラストマーの調製

A-1：カプロラクタム40.0部、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール53.1部およびテレフタル酸9.2部を“イルガノックス”1098(酸化防止剤)0.2部および三酸化アンチモン触媒0.1部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して260℃で60分間加熱攪拌して透明な均質溶液とした後、260℃、0.5mmHg以下の条件で4時間重合し、粘ちようで透明なポリマを得た。

【0055】ポリマを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ベレタイズすることによって、ベレット状のポリエーテルエステルアミド(A-1)を調製した。

【0056】A-2：数平均分子量が4000のポリエチレングリコールにアクリロニトリルを反応させ、さらに水素添加反応を行なうことにより、両末端がアミノ基であるポリエチレングリコールジアミンを得た。これとテレフタル酸とを常法により塩反応を行い、ポリエチレングリコールジアンモニウムテレフタレートの40%溶液を得た。

【0057】濃縮罐に上記40%のポリエチレングリコールジアンモニウムテレフタレート水溶液を120部、40%ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート水溶液16部を投入し、常圧で内温が110℃になるまで約2

時間加熱し、80%濃度に濃縮した。続いて重合罐に上記濃縮液を移行し、重合罐内に窒素を流しながら加熱を開始した。

【0058】内温が120℃になった時点で、所定量のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリ(3, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキシベンジル)ベンゼンを10部添加し、攪拌を開始して内温が245℃になるまで昇温した。245℃で18時間加熱し重合を完結させた。

【0059】以降はA-1と同様にしてペレット状のポリエーテルアミド(A-2)を調製した。

【0060】

(2) (B) スチレン系熱可塑性樹脂の調製 (b1) グラフト共重合体

B-1: ポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0.25μm、ゲル含率80%)60部(固形分換算)の存在下でスチレン72%、アクリロニトリル28%からなる単量体混合物40部を乳化重合した。

【0061】得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体(B-1)を調製した。

【0062】B-2: B-1で使用したポリブタジエンラテックス40部(固形分換算)の存在下でメタクリル酸メチル72%、スチレン24%、アクリロニトリル4%からなる単量体混合物60部を乳化重合した後、B-1と同様にしてパウダー状のグラフト共重合体(B-2)を調製した。

【0063】B-3: ジエンNF35A(旭化成(株)製)10部をスチレン90部に溶解した後、塊状重合してグラフト重合体(B-3)を調製した。

【0064】(b2) 共重合体

b-1: スチレン72部、アクリロニトリル28部を懸濁重合して共重合体(b-1)を調製した。

【0065】b-2: メタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部を懸濁重合して共重合体(b-2)を調製した。

【0066】b-3: スチレン50部、N-フェニルマレイミド30部、アクリロニトリル20部を乳化重合して、共重合体(b-3)を調製した。

【0067】(3) (C) 変性ビニル系重合体の調製

C-1: スチレン68部、アクリロニトリル27部、メタクリル酸5部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-1)を調製した。

【0068】C-2: メタクリル酸メチル70部、スチレン21部、アクリロニトリル4部、メタクリル酸5部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-2)を調製した。

【0069】C-3: スチレン70部、アクリロニトリル25部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-3)を調製し

た。

【0070】C-4: スチレン69部、アクリロニトリル30部、グリシジルメタクリレート1部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-4)を調製した。

【0071】C-5: スチレン70部、アクリロニトリル25部、メタクリルアミド5部を乳化重合して、変性ビニル系重合体(C-5)を調製した。

【0072】C-6: スチレン95部、メタクリル酸5部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-6)を調製した。

【0073】(4) (D) アルカリ金属塩の調製

D-1: 酢酸ナトリウム(片山化学(株)製)を使用した。

【0074】D-2: ケイ酸カリウム(日本化学工業(株)製)を使用した。

【0075】D-3: チタン酸カリウム(ティスモード大塚化学薬品(株)製)を使用した。

【0076】D-4: チオシアン酸カリウム(片山化学(株)製)を使用した。

【0077】D-5: チオシアン酸ナトリウム(片山化学(株)製)を使用した。

【0078】実施例1~16

参考例で調製した(A)ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミド、(B)スチレン系熱可塑性樹脂; (b-1)グラフト共重合体、(b-2)共重合体、(C)変性ビニル系重合体および(D)アルカリ金属塩を表1に示した配合比で混合し、ペント付40mmφ押出機で樹脂温度220℃で熔融混練、押出しを行うことによってペレット状のポリマを製造した。

【0079】次いで射出成形機により、シリンダー温度230℃、金型温度60℃で試験片を成形し、各物性を測定した。表面固有抵抗値は射出成形した厚さ2mmの円板を用い、次の条件で測定した。

【0080】(1)成形直後、洗剤“ママレモン”(ライオン油脂(株)製)水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を去除した後、50%RH、23℃で24時間調湿して測定した。

【0081】(2)成形後、50%RH、23℃中に100日間放置した後、洗剤“ママレモン”水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を去除した後、50%RH、23℃で24時間調湿して測定した。

【0082】また、金属の耐蝕性判定用容器は射出成形機により、シリンダー温度230℃、金型温度40℃の条件で成形した。測定結果を表2に示した。

【0083】比較例1~8

参考例で調製した(A)ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミド、(B)スチレン系熱可塑性樹脂; (b-1)グラフト共重合体、(b-2)共重合体、(C)変性ビニル系重合体および(D)アルカリ金

属塩を表1に示した配合比で混合し、実施例と同様の方 * 【0084】
法で各物性を測定した。測定結果を表2に示した。 * 【表1】

樹 脂 混 成 物								
		ポリメタクリレート系 樹脂 (A)		スチレン系熱可塑性 樹脂 (B)		変性ビニル系 重合体 (C)		アルカリ金属塩 (D)
		名 称	部 数	名 称	部 数	名 称	部 数	名 称
								部 数
実 施 例	1	A-1	15	B-1/b-1	20/55	-	-	D-1 2.0
	2	A-1	15	B-2/b-2	25/50	-	-	D-1 2.0
	3	A-1	15	B-3	85	-	-	D-1 2.0
	4	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-1	5	D-2 2.0
	5	A-1	15	B-2/b-2	25/55	C-2	5	D-2 2.0
	6	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-3	5	D-2 2.0
	7	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-4	5	D-2 2.0
	8	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-5	5	D-2 2.0
	9	A-1	15	B-3	80	C-6	5	D-2 2.0
	10	A-2	5	B-1/b-1	20/73	C-3	2	D-1 4.0
	11	A-2	15	B-1/b-1	20/60	C-3	5	D-1 2.0
	12	A-2	30	B-1/b-1	20/40	C-3	10	D-1 2.0
	13	A-1	15	B-1/b-3/b-1	20/35/25	C-1	5	D-3 2.0
	14	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-1	5	D-1 2.0
	15	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-1	5	D-3 2.0
	16	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-1	5	D-3 0.5
比 較 例	1	A-1	15	B-1/b-1	20/55	-	-	-
	2	A-1	15	B-1/b-1	20/60	C-1	5	-
	3	A-1	15	B-1/b-1	20/55	-	-	D-1 15
	4	A-1	0.5	B-1/b-1	20/79.5	-	-	D-1 2.0
	5	A-1	50	B-1/b-1	20/30	-	-	D-1 2.0
	6	A-1	15	B-1	3	C-3	82	D-1 2.0
	7	A-1	15	B-1/b-1	20/55	-	-	D-4 2.0
	8	A-1	15	B-1/b-1	20/55	-	-	D-5 2.0

【0085】

30 【表2】

		機 械 的 性 質				金属の耐蝕性
		1/2"アイソット 衝撃強度 (kg-cm/ cm・ノッチ)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	表面固有抵抗率		
				成形直後 (Ω)	200日放置後 (Ω)	
実 施 例	1	14	22300	4×10 ¹⁰	3×10 ¹⁰	◎
	2	12	21900	6×10 ¹⁰	5×10 ¹⁰	◎
	3	6	20000	1×10 ¹¹	8×10 ¹⁰	◎
	4	24	21800	6×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	◎
	5	19	21700	7×10 ¹⁰	5×10 ¹⁰	◎
	6	18	22000	5×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	◎
	7	18	22000	5×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	◎
	8	15	22100	4×10 ¹⁰	3×10 ¹⁰	◎
	9	10	19800	3×10 ¹¹	1×10 ¹¹	◎
	10	10	24300	8×10 ¹²	5×10 ¹²	○
	11	16	22100	8×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	◎
	12	29	18200	8×10 ⁹	5×10 ⁹	◎
	13	16	21900	5×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	◎
	14	22	22000	6×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	◎
	15	20	22000	6×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	◎
	16	25	21700	5×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	○
比 較 例	1	14	22300	4×10 ¹⁰	3×10 ¹⁰	△
	2	25	21700	8×10 ¹⁰	5×10 ¹⁰	△
	3	3	22600	9×10 ¹⁰	7×10 ¹⁰	◎
	4	12	25100	3×10 ¹⁸	3×10 ¹⁸	×
	5	29	9100	3×10 ⁹	1×10 ⁹	◎
	6	2	24500	5×10 ¹¹	4×10 ¹¹	○
	7	13	22100	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	△
	8	13	22200	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	△

【0086】表2の結果から次のことが明らかである。
本発明の樹脂組成物（実施例1～16）はいずれも衝撃強度、曲げ弾性率に代表される機械的性質と金属の耐蝕性が均衡してすぐれ、かつ低い表面固有抵抗値を有している。しかも表面洗浄や経時変化によっても抵抗値はほとんど変化せず、すぐれた永久帯電防止性を発揮する。

すなわち、本発明の樹脂組成物はすぐれた機械的性質、金属の耐蝕性および永久帯電防止性を兼備する。

【0087】一方、アルカリ金属塩（D）の配合量が0.01重量部未満の場合（比較例1、6）は金属の耐蝕性が悪く、10重量部を越える場合（比較例3）は衝撃強度が著しく低くなり望ましい樹脂組成物を得ることができない。

【0088】また、ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミドの配合量が1重量部未満の場合（比較例3）は抵抗値が高く、帯電防止性が劣り、かつ金属の耐蝕性が著しく悪く、40重量部を越える場合（比較例5）は曲げ弾性率が劣るので好ましくない。本発明以外のアルカリ金属塩を使用した場合（比較例7、8）は金属の耐蝕性が改善されない。

【0089】

【発明の効果】本発明の金属耐蝕性熱可塑性樹脂組成物はすぐれた永久帯電防止性、耐衝撃性などの機械的特性、金属の耐蝕性を示す。本発明により、金属の耐蝕性にすぐれた新規永久帯電防止性樹脂を提供することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C08L 77/00

識別記号

LQS

庁内整理番号

9286-4J

FI

技術表示箇所